(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2001年11月8日 (08.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/83587 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08G 65/46, 65/44, C08J 3/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/02835

(22) 国際出願日: 2000年4月28日 (28.04.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 浄 (YOSHIDA, Kiyoshi) [JP/JP]. 大崎尚人 (OHSAKI, Naoto) [JP/JP]. 藤井弘也 (FUJII, Hiroya) [JP/JP]; 〒510-0886 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP).

(74) 代理人: 弁理士 大島正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYPHENYLENE ETHER

(54) 発明の名称: ポリフェニレンエーテルの製造法

(57) Abstract: A phenol is oxidatively polymerized in an aromatic compound solvent in the presence of a copper compound and an amine to produce a polyphenylene ether resin, during which the aromatic compound solvent, the amine forming an azeotropic mixture together with water, and the methanol used for precipitating polyphenylene ether particles and for washing the particles are efficiently separated and recovered.

(57) 要約:

フェノール類を芳香族化合物溶媒中、銅化合物およびアミン類の存在下で酸化重合させてポリフェニレンエーテル樹脂を製造するに際して、芳香族化合物溶媒、水と共沸混合物を作るアミン類、並びに、ポリフェニレンエーテル粒子の析出および該粒子の洗浄に用いるメタノールを効率よく分離回収する。

WO 01/83587 A1

明 細 書

ポリフェニレンエーテルの製造法

技術分野

本発明は、ポリフェニレンエーテルの製造法に関する。さらに詳しくは、溶媒の循環使用を含むポリエーテルの製造法に関する。

従来の技術

ポリフェニレンエーテルの合成方法として、芳香族化合物溶媒中で銅化合物およびジーｎ－ブチルアミン等のアミン類の存在下でフェノール類を酸化重合する方法がある。こうして得られたポリフェニレンエーテル溶液にメタノールあるいは水等のポリフェニレンエーテルに対する非溶媒を添加してポリフェニレンエーテルの粒子を析出させた後、固液分離、メタノール等による洗浄、乾燥といった工程を経てポリフェニレンエーテルの乾燥粒子を製造することができる。

上記のようなポリフェニレンエーテルの製造方法において使用される芳香族化合物溶媒、アミン類、メタノールあるいは水等は各成分ごとに分離回収して再利用することが、製造コスト低減化には是非とも必要である。しかし、特にアミン類としてジーｎ－ブチルアミンを用いた場合の芳香族化合物溶媒、ジーｎ－ブチルアミンおよびメタノールを効率よく経済的に分離回収する方法は明確となっていない。

本発明は、前記の問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、ポリフェニレンエーテルの製造に用いられる芳香族化合物溶媒、アミン類およびメタノールを効率よく分離回収して工業的に有利にポリフェニレンエーテルを製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

発明の開示

本発明者らは前記の問題を解決するべく鋭意検討した結果、芳香族化合物溶媒、アミン類およびメタノールの混合溶液に水を添加し、液液分離によって芳香族化合物溶媒とアミン類の大部分とからなる相を分離した後、一部のアミン類を含有するメタノールと水から主としてなる相を蒸留塔に供給し、アミン類をサイドカットしながら蒸留することによりアミン類の含有率の小さいメタノールと水を回収できることを見いだし、本発明を完成させた。

すなわち、

（a）フェノール類を芳香族化合物溶媒中、銅化合物およびアミン類の存在下で酸化重合させてポリフェニレンエーテルを合成する工程、

（b）（a）工程で得られたポリフェニレンエーテルの芳香族化合物溶液にメタノールを加えてポリフェニレンエーテル粒子を析出させる工程、

（c）（b）工程で得られたポリフェニレンエーテルのスラリーを固液分離し次いで分離されたポリフェニレンエーテルの粒子をメタノールで洗浄してポリフェニレンエーテルを取得する工程、

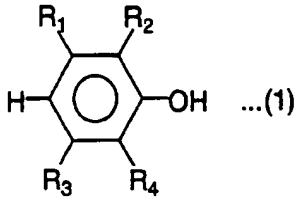
（d）（c）工程で得られた濾液に水を加えて混合し次いで芳香族化合物から主としてなる相とメタノールと水から主としてなる相とに液液分離する工程、

（e）（d）工程で得られたメタノールと水から主としてなる相を蒸留塔の中間部に供給し、蒸留してメタノールを主成分とする留出液、水を主成分とする缶出液およびアミン類を含むサイドカット液に分離し、メタノールを主成分とする留出液を（b）工程および（c）工程のメタノールとしてリサイクルさせそしてサイドカット液を（d）工程の濾液の１部としてリサイクルさせる工程、

を含むポリフェニレンエーテルの製造法である。

発明の実施態様

本発明におけるポリフェニレンエーテルは、下記式（1）で表される化合物から酸化重合によって誘導されるものである。



...(1)

（式中、R_1、R_2、R_3およびR_4は、各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基または置換アリール基である。）

本発明におけるポリフェニレンエーテルは、具体的には、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－エチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2，6－ジエチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－エチル－6－n－プロピル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－n－プロピル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－エチル－6－イソプロピル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－クロロエチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－ヒドロキシルエチル－1，4－フェニレン）エーテルの如きホモポリマー、また2，6－ジメチルフェノールに共重合体成分として2，3，6－トリメチルフェノールおよびo－クレゾールの1種あるいは両方を組み合わせたポリフェニレンエーテル共重合体が挙げられる。

本発明の（a）工程は、フェノール類を、芳香族炭化水素溶媒中、銅化合物およびアミン類の存在下、酸化重合してポリフェニレンエーテルを得る工程である。

重合反応に用いられる芳香族化合物溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンが好ましく、特にトルエンが好適に使用できる。重合反応液中のポリフェニレンエーテルの濃度は、好ましくは5～70重量%、より好ましくは10～50重量%の範囲である。また、溶液中にはポリフェニレンエーテル、重合触媒（銅化合物およびアミン類）のほかに触媒除去のための薬品、副生成物除去のための薬品等が含まれていてもかまわない。

（b）工程は、（a）工程で得られるポリフェニレンエーテルの芳香族化合物

溶液に、ポリフェニレンエーテルに対する非溶媒であるメタノールを加えてポリフェニレンエーテル粒子を析出させる工程である。

添加するメタノールの量はポリフェニレンエーテル溶液中の芳香族化合物の１～２重量倍とすることが好ましく、芳香族化合物溶媒とメタノールとの混合物が１液相を保つ範囲でさらに水を共存させることが好ましい。また、重合反応液を供給する際には往復動式撹拌機を備えた撹拌槽１段もしくは２段以上の槽中に、連続的にポリフェニレンエーテル溶液およびメタノールを供給するのが好ましい。さらに、メタノールの使用量を少なくするためには、ポリフェニレンエーテル溶液を加熱濃縮し、ポリフェニレンエーテルが析出しない程度に加温したまま、撹拌槽内に供給するのが好ましい。

（ｃ）工程は、（ｂ）工程で得られたポリフェニレンエーテルのスラリーを固液分離し次いで分離されたポリフェニレンエーテルの粒子をメタノールで洗浄する工程である。

析出したポリフェニレンエーテル粒子を固液分離する方法としては、例えば遠心力を利用する方法、減圧による真空濾過法が挙げられる。またこれに限らずいかなる方法を用いてもかまわない。固液分離されたポリフェニレンエーテルの湿潤粒子は、メタノールにより洗浄された後、加熱等により乾燥されて乾燥粒子とされる。芳香族化合物溶媒やアミン類は、乾燥では除去されにくいので湿潤粒子の段階でメタノール洗浄によって除去されないと、乾燥粒子中に残存して悪臭等の原因になる。

（ｄ）工程は、（ｃ）工程で得られる濾液すなわち芳香族化合物、アミン類およびメタノールを含有する濾液に水を加え、芳香族化合物から主としてなる相とメタノールおよび水から主としてなる相に液液分離する工程である。

添加する水の量は、液液分離原料液中の水／メタノール重量比が０．５～１．５となるようにすることが好ましい。また、液液分離方法としては、例えば静置分離、遠心分離、塔式分離が挙げられる。またこれに限らずいかなる方法を用いてもかまわない。芳香族化合物およびアミン類の大部分は芳香族化合物から主としてなる相として回収された後、必要ならば精留等を行って重合反応工程で再利

用される。

（e）工程は、（d）工程で得られるメタノールと水から主としてなる相、すなわちアミン類を含有するメタノールと水から主としてなる相を蒸留塔の中間部に供給し、メタノールを主成分とする留出液、水を主成分とする缶出液およびアミン類を含むサイドカット液とに分離する工程である。蒸留に付されるメタノールと水から主としてなる相は、好ましくはメタノール４０～６０重量%、水４０～６０重量%およびアミン類０．１～０．３重量%を含有してなる。

蒸留塔の形式は、棚段塔および充填塔のいずれもが使用可能であるが、サイドカットの容易さを考えると棚段塔が好ましい。また、蒸留圧力に特に制限はない。

蒸留により得られる、メタノールを主成分とする留出液は、（b）工程のポリフェニレンエーテルを析出させるための非溶媒としてのメタノールとしてあるいは（c）工程のポリフェニレンエーテル湿潤粒子の洗浄液としてのメタノールとして再利用される。（c）工程の洗浄液として用いられるメタノール中のアミン類の含有量が多いと、ポリフェニレンエーテル粒子中のアミン類の除去が不十分となるため、留出メタノール中のアミン類濃度は０．１重量%未満にすることが好ましい。

水を主成分とする缶出液は、（d）工程で用いられる水として再利用される。蓄積不純物の除去のために少なくとも一部は系外へ排出することが好ましい。その場合、排水として排出するのが最も簡便であるが、排水中のＣＯＤ源となるアミン類等の含有率が高い場合は排水処理が煩雑となる。また、排出の補充によるコスト増となるので、缶出液中のアミン類濃度は０．０１重量%未満にすることが好ましい。

（e）工程において、留出液および缶出液中のアミン類濃度を一定濃度未満にするために、蒸留塔の中間部からアミン類を含有する液をサイドカット液として抜出す。サイドカット液の抜出し位置は、サイドカット液中のアミン類濃度ができるだけ高くなるような位置とするのが好ましい。また、抜出し量は、蒸留に付されるメタノールと水から主としてなる相の０．５～５重量%とするのが好ましい。サイドカット液は（d）工程に戻される。そのため、（d）工程でメタノー

ルと水から主としてなる相に分配される分のアミン類の大部分は（ｄ）工程と（ｅ）工程の間を循環することになり、缶出液として排出されるアミン類をごくわずかに抑えることができる。

（ｅ）工程において蒸留に付されるメタノールと水から主としてなる相には、蒸留を効率的に行うためなどの理由で消泡剤や水酸化ナトリウムを添加することができる。この場合、添加物が（ｄ）工程へ戻るのを避けるため、サイドカットを蒸留塔の原料液供給段と塔頂部の間から行うのが好ましい。

本発明におけるアミン類としては、水と共沸混合物を作るアミンであって、具体的には、ジーｎ－ブチルアミンおよびｎ－ブチルジメチルアミン等を例示することができる。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例１

臭化第二銅２ｋｇをジーｎ－ブチルアミン３５ｋｇおよびトルエン８００ｋｇに溶解させた。この触媒溶液に、２，６－ジメチルフェノール２００ｋｇをトルエン５００ｋｇに溶かした溶液を加えた。これらの混合液を反応器内にて、酸素を供給しながら４０℃で重合を３時間行った。反応停止後、水と接触させて反応液から触媒を除去し、ポリフェニレンエーテル重合反応液を得た。このポリフェニレンエーテル溶液を、溶液中のトルエンに対して１．５重量倍のメタノールと撹拌しながら混合し、ポリフェニレンエーテルの粒子を析出させた。その後、固液分離機にて液を分離し、湿潤固体中のポリフェニレンエーテルの５重量倍のメタノールで湿潤固体を洗浄した。固液分離した濾液に、添加後の水／メタノール重量比が１．０となるように水を添加し、静置分離してトルエン相とメタノールと水から主としてなる相を得た。このメタノールと水から主としてなる相を原料として表１に示されるような条件でサイドカットを行いながら蒸留を実施したところ、ジーｎ－ブチルアミン濃度の小さい留出液および缶出液を得ることができ

た。結果を表１に示した。

表１

	段	流量 (g/h)	組成（重量%）			
			ME	TL	DBA	水
供給液	20	661	50.1	1.7	0.2	48.0
留出液	1	338	95.3	3.4	0.02	1.3
缶出液	40	305	0.02	<0.01	<0.01	99.98
ｻｲﾄﾞｶｯﾄ液	15	13	43.2	0.1	9.6	47.1

ME：ﾒﾀﾉｰﾙ

TL：ﾄﾙｴﾝ

DBA ：ｼﾞｰn-ﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ

比較例１

メタノールと水から主としてなる相を原料として表２に示されるような条件でサイドカットを行わずに蒸留を行うこと以外は、実施例１と同様に実施した。蒸留による留出液および缶出液中のジーｎ－ブチルアミン濃度は実施例１に比べて大幅に増加した。またそれとともに、蒸留塔の各段の温度も不安定であった。結果を表２に示した。

表２

	段	流量 (g/h)	組成（重量%）			
			ME	TL	DBA	水
供給液	20	655	50.1	1.7	0.2	48.0
留出液	1	335	95.4	3.1	0.18	1.3
缶出液	40	320	0.04	<0.01	0.22	99.74

ME：ﾒﾀﾉｰﾙ

TL：ﾄﾙｴﾝ

DBA ：ｼﾞｰn-ﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ

本発明によれば、ポリフェニレンエーテルの製造に用いられる芳香族化合物溶媒、水と共沸混合物を作るアミンおよびメタノールを効率よく分離回収すること

ができ、より低コストで残存溶媒濃度の小さいポリフェニレンエーテルを製造することができる。

請 求 の 範 囲

1．（a）フェノール類を芳香族化合物溶媒中、銅化合物およびアミン類の存在下で酸化重合させてポリフェニレンエーテルを合成する工程、

（b）（a）工程で得られたポリフェニレンエーテルの芳香族化合物溶液にメタノールを加えてポリフェニレンエーテル粒子を析出させる工程、

（c）（b）工程で得られたポリフェニレンエーテルのスラリーを固液分離し次いで分離されたポリフェニレンエーテルの粒子をメタノールで洗浄してポリフェニレンエーテルを取得する工程、

（d）（c）工程で得られた濾液に水を加えて混合し次いで芳香族化合物から主としてなる相とメタノールと水から主としてなる相とに液液分離する工程、

（e）（d）工程で得られたメタノールと水から主としてなる相を蒸留塔の中間部に供給し、蒸留してメタノールを主成分とする留出液、水を主成分とする缶出液およびアミン類を含むサイドカット液に分離し、メタノールを主成分とする留出液を（b）工程および（c）工程のメタノールとしてリサイクルさせそしてサイドカット液を（d）工程の濾液の１部としてリサイクルさせる工程、

を含むポリフェニレンエーテルの製造法。

2．アミン類が水と共沸混合物を作るアミンである請求項１記載の方法。

3．（b）工程で加えられるメタノールの量が溶液中の芳香族化合物の１～２重量倍である請求項１記載の方法。

4．（d）工程の液液分離原料液中の水／メタノール重量比が０．５～１．５となるように水を添加する請求項１記載の方法。

5．（e）工程で蒸留に付されるメタノールと水から主としてなる相がメタノール４０～６０重量%、水４０～６０重量%およびアミン類０．１～０．３重量%

を含有する請求項１記載の方法。

６．サイドカット液量を、蒸留に付されるメタノールと水から主としてなる相に対して０．５～５重量％とする請求項１記載の方法。

７．（ｅ）工程の留出液中のアミン類濃度を０．１重量％未満にし、かつ、缶出液中のアミン類濃度を０．０１重量％未満にする請求項１記載の方法。

８．（ｅ）工程で蒸留に付されるメタノールと水から主としてなる相に消泡剤および／または水酸化ナトリウムを添加しそしてサイドカットを蒸留塔の原料供給段と塔頂部の間で行う請求項１記載の方法。